

公告本

申請日期

88.8.13

案 號

88113859

類 別

C04B41/81

A4

C4

483878

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	適於陶瓷製品著色之以水溶性金化合物為基質的配方
	英 文	Formulations Based on Water Soluble Gold Compounds Suitable for Colouring Ceramic Manufactured Articles
二、發明 創作人	姓 名	(1)維格維里 葛拉奇安諾 (2)法伯利西歐 古沙迪
	國 籍	義 大 利
	住、居所	(1)義大利 40037 沙索馬可尼,德拉佩斯街 2 號 (2)義大利 40129 波羅格納,加貝拉街 1 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	維格納里 葛拉奇安諾
	國 籍	義 大 利
	住、居所 (事務所)	義大利 40037 薩索馬可尼(波羅拿省),德拉佩斯街 2 號
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

義大利 國(地區) 申請專利，申請日期：1998.08.21 案號：MI 98A 001913 ☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

五、發明說明(1)

本發明之領域

本發明係關於適於陶瓷製品著色之組合物及相關的著色方法。

特定言之，本發明之組合物包含金有機錯合物(其相容於其他視需要存在於溶液之著色陽離子)之水溶液或水與水混溶性溶劑的溶液，其在燒製循環期間釋放出極低量的腐蝕性蒸氣。

在範圍從 750°C 至 1300°C 之燒製循環後，該溶液可得到色調從粉紅至紅紫至紫色的陶瓷製品。

技藝之現況

從很久以前就知道著色陶瓷製品之用途以及用來得到相關色彩之組合物及程序。最常使用的一種方法包括在燒製之前，將粉狀顏料，特別是無機氧化物與礦物性著色物質，添加至陶瓷混合物(玻璃化陶器(vitrified stoneware))中。由此著色的陶瓷製品乃通透其整個厚度，不過會消耗掉大量著色物質，而其為最昂貴的成分。

根據一種所使用的程序，使陶瓷物質表面在部分燒製之後(如揭示於例如德國專利 2,012,304)，或就是在模製之後且在燒製之前(如揭示於例如瑞士專利 575,894)，吸收無機鹽類或金屬錯合物之水溶液(如揭示於例如 Sprehsal (第 119 卷，第 10 期，1986)、EP 0704411 及 PCT 專利 WO 97/38952)，其在陶瓷燒製循環期間的高溫下變成安定的顏色。

該水溶液係在最終燒製之前應用至陶瓷物質上。本程

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (ノ)

序特別有利，係因為其可著色非常薄的層面：因此，其係廣泛用於平板製品(例如地磚和壁磚)。

當以水溶液使用顏色時，另一個要解決的問題就是顏色滲透進入陶瓷物質之可得深度。事實上，實驗發現：滲透深度和幾個參數有關，例如著色溶液之黏滯度與表面張力、應用溫度及在應用著色溶液後視需要噴在製品上的水量。水溶液係藉由液浸、噴塗、圓盤及絲絹網印等技術應用於陶瓷製品。

最重要的就是應用技術：特定言之，由圓盤和噴塗技術所應用之著色溶液量可達 400 至 600 克/米²之高；由絲絹網印技術者通常總計可達 100 至 200 克/米²，當使用由少數線所製之增稠網(thickened screens)時，有時甚至可達到 400 克/米²。

絲絹網印技術的需求很大，因為其是唯一得以繪畫裝飾和圖畫的技術，否則沒辦法得到，而且需要較低量的著色物質。當使用該技術時，需用適當的增稠劑(如改性葡甘露聚糖、澱粉與改性澱粉衍生物、纖維素與改性纖維素衍生物，或其他高分子物質，可溶或可分散於水溶液中)，使著色溶液增稠。

要使顏色在燒製之前滲透進入陶瓷物質，可藉由在應用著色溶液之後，在製品上噴塗相對高量的水來達到。然而，所得顏色比利用其他技術所得到者較淡。

顏色滲透進入物質在“平滑化”玻璃化陶器磚瓦的例子中特別重要。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫此頁)

訂

裝

五、發明說明()

“平滑化”一詞係指玻璃化陶器表面已經用鑽石砂輪磨掉 0.8 至 1.5 毫米，接著用適當的氈布磨平或拋光，直到得到一種玻璃狀表面為止。

因而顏色滲透進入所欲磨平之陶器物件，在燒製之後必須到達最小 1.6 毫米的深度。

已經開發出磨平製品之極薄(1 至 10 μ)表面層的其他方法。

先前技藝

金化合物水溶液於陶瓷製品之深入(in-depth)著色的用途是眾所皆知的。德國專利 4,320,072 中所揭示於該應用之化合物基本上為金的氯化物，其亦報導於先前的文獻(參見“技術化學百科(Encyclopedia der technischen Chemie)” F. Ullmann, 1929, 第 4 冊, 837 至 838 頁)中。然而氯化金溶液因為包含氫氯酸而為強酸，故不太適合。在沒有過量氫氯酸之存在下，溶液不安定且金化合物容易水解生成不溶的化合物。

因此該溶液具腐蝕性，會損害所使用之裝置。特定言之，在絲絹網印技術中，其會很快地損害印染網。

WO 97/21646 揭示使用硫代硫酸金鈉溶液($\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$) (經亞硫酸鈉安定化)，藉由水溶液吸收來著色陶瓷表面。

從其中所說明之溶液 1、2 及 3 的組成，可計算出每克沈積在表面上的金會釋放出 4.7 克 SO_2 或 5.88 克 SO_3 ，或在其混合物的情況則為中間值。

五、發明說明(4)

在二例中(使用氯化金和硫代硫酸金)，都會釋放出高量強腐蝕性蒸氣而很快損害加熱器金屬結構。因此，要減少蒸氣以避免其散發進入環境中。

已知可使用高濃度之貴金屬水溶液(以硫醇(thiol)衍生物的形式)，來得到為裝飾目的(如用於碗盤)或電子目的(如印刷電路)所用之金屬薄膜。

下列為該用途之實例：

1.US 專利號 5,545,452 揭示使用金屬含量 2 至 25 重量 % 之金硫醇鹽水溶液(第 3 欄，第 10 至 20 列)，來得到為裝飾目的所用之金屬薄膜(第 1 欄，第 38 至 40 列)；

2.類似上述 US 專利，EP 案號 514,073 揭示使用硫醇鹽水溶液，來得到金或其他貴金屬製之薄膜，來裝飾已燒固陶瓷製品的外表面，而非裡面。

技術問題

由於使用圓盤、噴塗及絲絹網印技術來著色陶瓷物質是非常簡單的，陶瓷工業對於藉由該技術來應用以金為基質之著色水溶液的可能性感到高度興趣，且提供下列優點：

- 在加熱器中釋放最低可能量之非常有毒性或腐蝕性的蒸氣；
- 能相容於用於陶瓷製品之表面與深入著色之其他陽離子有機衍生物的水溶液。

因此，本發明之一目的就是提供水溶液形式的著色配方，其

五、發明說明 (5)

- 釋放極低量腐蝕性蒸氣(≤ 2 克 SO_2 /克沈積之 Au)；
- 相容於用於陶瓷製品之表面與深入著色之其他陽離子有機衍生物的水溶液；
- 著色陶瓷製品的表面及到達至少 1 毫米的深度。

申請者(其在陶瓷磚瓦著色物質之生產與出售方面有完全合格的經驗)現在已發現：可使用單價金有機衍生物之水溶液或水與醇類或其他水混溶性有機溶劑的混合物，可在含傳統陶瓷混合物之製品上得到(在燒製之後)從粉紅至紅紫至紫色變化的色調。

為本發明目的之水或含水醇類溶液，對著色玻璃化陶器磚瓦係特別適用，無論是在其表面或距離其表面 1 至 3 毫米的深度。

深入著色對維持製品在平滑化後之裝飾是必須的。

因此，本發明之基本特色就是使用金有機錯合物之水溶液或含親水有機溶劑的水混合物，其係與其他陽離子衍生物相容，且釋放極少量的腐蝕性蒸氣(≤ 2 克 SO_2 /克沈積 Au)。

在燒製之前使用該溶液來處理陶瓷物件。則在燒製之後，當溶液只含金的時候，可得到粉紅、紅紫及紫色顏色的物件，或當溶液係與一或數種下列陽離子：Fe、Cr、Co、Mn、Cu、Ru、Pd、Zr、V、Ni、Sb、W、Zn、Sn 之衍生物混合時，可得到新的色調。

可根據本發明使用之金化合物屬於單價金硫醇鹽類，

其中 Au 係接一個 S 原子，且基本上由下列通式表示：

其中 R 代表脂肪族或芳香族或環脂族或雜環族之直鏈或支鏈的二價基團，視需要在鏈中含有取代基，例如胺基、醯胺基、羥基、羧基、烴基或羰基或 CONH-；

X 代表選自 $-\text{COOH}$ 、 SO_2OH 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 之單價基團，其中 H 原子可被烷基取代，且其中酸基可被胺或鹼金屬或鹼土金屬所鹽化，且鹼基可視需要被有機酸所鹽化。

特定言之，根據本發明所使用之單價金硫醇鹽可為鹼金屬、鹼土金屬鹽類或各種經取代之胺類的形式。

根據本發明之 Au 化合物水溶液是安定的，基本上為中性，且釋放之腐蝕性蒸氣量為最大 2 克 SO₂/克沈積於欲著色製品表面之 Au。

該溶液之用量相當於每米²欲著色之表面含 0.1 至 20 克 Au(以元素表示)。

以實例說明之，可根據本發明使用之金硫醇鹽係衍生自：

(N)乙醯半胱氨酸： $\text{H-S-CH}_2\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{NHCOCH}_3 \end{array}}{\text{CH-COOH}}$

4-巯基吡啶：

2-巯基乙醯甘氨酸： $\text{H-S-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{COOH}$

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫在背面)

訂

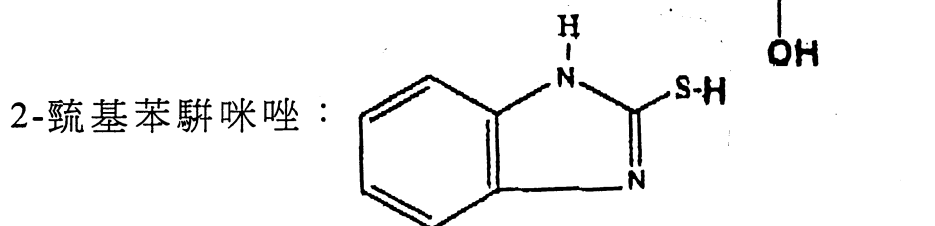
泉

五、發明說明(9)

2-巰基丙醯甘氨酸： $\text{H-S}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$

(d,l)巰基琥珀酸： $\text{H-S}-\underset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{CH}}\text{COOH}$

4,6-二羥基-2-巰基嘧啶：



半胱氨酸： $\text{HSCH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

2-巰基丙酸： $\text{HS}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$

在水溶液中，根據本發明之金硫醇鹽與以金屬化合物(特別是 Fe、Ni、Cr、Co、Sn、Mn、Cu、Ru、Pd、Zr、V、Sb、W、Zn、Sn)為基質之陶瓷著色系統的相容性，已經由含金硫醇鹽及一或多種上述金屬之水溶液的安定性測試，並經由相同水溶液在時效後之陶瓷著色測試而得到證實。未料到會得到非常有價值的顏色。

根據本發明所使用之金硫醇鹽一般可由下列方法製備：令四氯金酸形式之 Au(III)在水溶液中與一種硫醚 S(R')_2 反應，使 Au(III)還原成 Au(I)，然後與所需硫醇 HSR'' ($\text{R''}=-\text{RX}$ 或 $-\text{RH}$ ，如同上述所示之各通式)反應。

五、發明說明(8)

本方法係說明於”無機合成(Inorganic Synthesis)”第 23 期(1985), 191-195 頁, 係以其中所提出的一些反應為基準。

一種應用根據本發明之著色組合物的典型程序包括下列步驟：

a)在 100°C 乾燥欲著色之物件至水殘餘量最大為 0.5 重量%；

a.1)若需要，用水來預處理已乾燥的物件，其用量至高為最大量 300 克/米²製品；

b)用著色組合物的水溶液來處理經預處理之物件，其用量為 30 至 600 克/米²最終著色表面；

b.1)若需要，用水對已處理物件進行後處理，其用量至高為最大量 300 克吸收之水/米²陶瓷製品；

c)在室溫中均等化經後處理之物件 8 小時，使溶液吸收均勻；

d)在 1000 至 1300°C 之溫度下根據平常的陶瓷循環做爐燒。

根據本發明所使用之金硫醇鹽溶液的濃度，一般範圍係從 0.1 至 2% Au(以元素表示)。

一些由實驗性試驗所得之顏色實例係表示於下文所記錄之表 1。

所有試驗係以下列程序為基準來進行：

1)在 100°C 乾燥二個 33×33 公分之混合物 A 製的載體至水殘餘量最大為 0.5 重量%；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

- 2)將載體冷卻到室溫；
- 3)於各載體表面上 10 公分²各沈積 0.4 克的溶液；
- 4)室溫下均等化載體 2 小時，並在 60°C 之散熱爐中再均等化額外的 2 小時，以使溶液吸收均勻；
- 5)根據平常陶瓷循環進行爐燒；
- 6)除去表面層(0.8-0.9 毫米)並平滑化；
- 7)對不平滑和平滑的載體做顏色檢測；
- 8)不平滑載體切削和滲透深度檢測。

表 1

實例	錯合劑	平滑化前	平滑化後	滲透度
編號	%元素	之顏色	之顏色	(毫米)
1	D,L 巯基琥珀酸，0.4%金	帕爾馬紅(Parma red)	粉紅	1.2
2	乙醯半胱氨酸，0.4%金	粉紅	淡粉紅	2
3	硫脲乳酸，0.4%金	粉紅	淡粉紅	2
4	半胱氨酸，0.4%金	帕爾馬紅	粉紅	1.4

所使用之陶瓷混合物的組成如下（重量％）：

SiO₂ 64.4%； Al₂O₃ 21.8%； K₂O 3.8%； Na₂O 0.8%；
CaO 0.6%； MgO 0.1%； TiO₂ 0.3%； Fe₂O₃ 0.2%； ZrSiO₄
5%； H₂O 至 100%。

顏色係根據色圖(Colour Atlas)。

五、發明說明 (10)

實例 5

一些金硫醇鹽類與其他陽離子之相容性

相容性測試係以下列水溶液來進行：使用揭示於後面實例 6、產物(3)之方法製備的乙醯半胱氨酸金，並稀釋至 0.4% Au；巰基琥珀酸金(0.4% Au)；檸檬酸鉍鈷(2% Co)；檸檬酸鉍鎳(2% Ni)；檸檬酸鉍鉻(2% Cr)；檸檬酸鉍鐵(Fe 2%)；甘醇酸錫(Sn 2%)。

該混合物由 Au 衍生物溶液(50%)與其他陽離子溶液(50%)所組成。

經過以下所記錄的天數後，所得結果如下：

	乙醯半胱氨酸金	巰基琥珀酸金
Co	30 天，澄清溶液	30 天，澄清溶液
	60 天，澄清溶液	60 天，澄清溶液
	顏色從微紅紫色變成酒紅色	--
Ni	30 天，澄清溶液	30 天，澄清溶液
	60 天，澄清溶液	60 天，澄清溶液
Cr	30 天，澄清溶液	30 天，澄清溶液
	60 天，略不透明溶液	60 天，略不透明溶液
Fe	30 天，澄清溶液	30 天，澄清溶液
	60 天，澄清溶液	60 天，澄清溶液
Sn	30 天，澄清溶液	30 天，澄清溶液
	60 天，澄清溶液	60 天，澄清溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

實例 6

測試根據本發明之某些金硫醇鹽與其他著色陽離子之相容性，並與先前技藝之兩種金化合物，即 NaAuCl_4 與硫代硫酸金鈉 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ 做比較。所得結果係記錄於表 3 與表 4。

含 1 重量% Au 之水溶液形式的測試產物係製備如下：

產物(1) 硫羥乙酸金(Au-TL/3)

將 NaOH 水溶液加至 30 克四氯金酸水溶液(相當於 1 克 Au)中，調至 pH=8(溶液 A)。將硫羥乳酸 1.65 克溶於 30 克水中，並加入 30 重量% NH_4OH 水溶液，調至 pH=7(溶液 B)。將溶液 B 加至溶液 A，然後將 NH_4OH 加至混合物中調至 pH=9，且用水調至總重量為 100 克。

產物(2)硫代硫酸金鈉 (Au-Bk. Giulini)

比較測試

如 WO97/21646 表 3 所揭示，在 91.6 克水中溶解 1.7 克 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ 與 6.7 克亞硫酸鈉(莫耳比 $\text{Au}/\text{Na}_2\text{SO}_3=0.9/10$)。這個比率最好，因為其與申請者所宣稱之溶液安定性有關：當其接觸一片金屬時，溶液中不會發生沈澱。

產物(3) 乙醯半胱氨酸金 (Au/CST)

將 NaOH 水溶液加至 30 克四氯金酸水溶液(相當於 1 克 Au)中，調至 pH=8(溶液 A)。將 N-乙醯半胱氨酸 5.1 克溶於 30 克水中，並加入 30% NH_4OH 水溶液，調至 pH=7(溶液 B)。將溶液 B 加至溶液 A，然後將 NH_4OH 加至混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

象

五、發明說明 (12)

物中調至 pH=9.5，且用水調至總重量為 100 克。

產物(4) 乙醯半胱氨酸金 (Au-CST/9)

將 NaOH 水溶液加至 30 克四氯金酸水溶液(≈ 1 克 Au) 中，調至 pH=8(溶液 A)。將 N-乙醯半胱氨酸 5.1 克溶於 30 克水中，並加入 NaOH 水溶液調至 pH=7(溶液 B)。將溶液 B 加至溶液 A，然後將 NaOH 加至混合物中調至 pH=9，且用水調至總重量為 100 克。

產物(5) 乙醯半胱氨酸金 (Au-CST/2)

將 NaOH 水溶液加至 30 克四氯金酸水溶液(≈ 1 克 Au) 中，調至 pH=8(溶液 A)。將 N-乙醯半胱氨酸 2.55 克溶於 30 克水中，並加入 NH_4OH 30% 水溶液調至 pH=7(溶液 B)。將溶液 B 加至溶液 A，然後將 NH_4OH 加至混合物中調至 pH=9.5，且用水調至總重量為 100 克。

產物(6) NaAuCl_4 (Au-Cl)

比較測試

將 NaOH 水溶液加至 30 克四氯金酸水溶液(≈ 1 克 Au) 中，調至 pH=2.5，且用水調至總重量為 100 克。

產物(7) 乙醯半胱氨酸金 (Au-CST/10)

將 NaOH 水溶液加至 30 克四氯金酸水溶液(≈ 1 克 Au) 中，調至 pH=8(溶液 A)。將 N-乙醯半胱氨酸 2.55 克溶於 30 克水中，並加入 NaOH 水溶液調至 pH=7(溶液 B)。將溶液 B 加至溶液 A，然後將 NaOH 加至混合物中調至 pH=9.5，且用水調至總重量為 100 克。

下表 2 中記錄測試產物與所使用之中和劑(NaOH 或

五、發明說明 (17)

NH₄OH)，及在經處理製品之陶瓷燒製期間所出現之 Au 與 SO₂(或 SO₃)間的莫耳比。

乙醯半胱氨酸金溶液產物 3 與 4 已經是利用過量乙醯半胱氨酸來製備，因此這些溶液顯示出高於產物 5 與 7 的 S 含量。使用過量乙醯半胱氨酸可提供乙醯半胱氨酸金溶液較高的安定性。

表 2

產物編號	參考編號	Au 化合物	中和劑	Au/SO ₂
1	Au-TL/3	硫羰乙酸金	NH ₄ OH+NaOH	1 : 1
2	Au-Bk. Giuliani	硫代硫酸金鈉	---	1 : 4.7
		經 Na ₂ SO ₃ 安定化		
3	Au/CST	乙醯半胱氨酸金	NH ₄ OH+NaOH	1 : 2
4	Au-CST/9	“	NaOH	1 : 2
5	Au-CST/2	“	NH ₄ OH+NaOH	1 : 1
6	Au-Cl	NaAuCl ₄	--	--
7	Au-CST/10	乙醯半胱氨酸金	NaOH	1 : 1

下表 3 與表 4 所記錄之測試已經用含 Au 衍生物溶液 (50%)與其他陽離子溶液(50%)所組成之混合物的溶液來進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

訂

泉

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (4)

表 3 - 乙醯半胱氨酸金與硫羥乳酸金之比較測試，參考產物為硫代硫酸金鈉(Au-Bk. Giulini)

水溶液中陽離子%與 pH	Au-TL/3(1)	Au-Bk.Giulini(2)	Au-CST(3)	Au-CST/9(4)
檸檬酸鉍鈷 Co=8% pH 7.5-8.5	60 d : OK	9 d : 在底部有一點 XXX 16 d : 在底部及壁上有 很多 Au 與 Co 之 XXX	60 d : OK	60 d : OK
檸檬酸鉍鈷 Co=4% pH 7.5-8.5	60 d : OK	23 d : 一些非常少量的 XXX 30 d : 很多 XXX(黃褐色) 60 d : 在底部及壁上有 很多 Au 與 Co 之 XXX	60 d : OK	60 d : OK
酒石酸鈉銻 乙酸鉍 Sb=12.8% Cr=1.8% pH 4.5-5	60 d : OK	8 d : 在底部有少量淺灰色沈積物 15 d : 在底部及壁上有 少量淺灰色沈積物 22 d : 在底部及壁上有 Au 沈積	60 d : OK	60 d : OK
酒石酸鈉銻 乙酸鉍 Sb=6.4% Cr=0.9% pH 4.5-5	60 d : OK	60 d : 在底部有少量深 色沈積	60 d : OK	60 d : OK
檸檬酸鉍鉍 Cr=6.8% pH 7-8	60 d : OK	60 d : OK	60 d : OK	60 d : OK
檸檬酸鉍鉍 Cr=3.4% pH 7-8	60 d : OK	60 d : OK	60 d : OK	60 d : OK

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (15)

水溶液中陽離子%與 pH	Au-TL/3(1)	Au-Bk.Giulini(2)	Au-CST(3)	Au-CST/9(4)
檸檬酸銨鎳 Ni=7.6% pH 7-8	60 d : OK (透明淺綠色 sol.)	60 d : OK (透明淺綠色 sol.)	60 d : OK (深色 sol.)	60 d : OK (深色 sol.)
檸檬酸銨鎳 Ni=3.8% pH 7-8	60 d : OK (透明淺綠色 sol.)	60 d : OK (透明淺綠色 sol.)	60 d : OK (深色 sol.)	60 d : OK (透明淺綠色 sol.)
檸檬酸銨銅 Cu=8% pH 7.5-8.5	60 d : OK	60 d : 在底部有少量沈積物	60 d : OK	60 d : OK
檸檬酸銨鐵 Fe=9.8% pH 4.5-5	60 d : OK	60 d : OK	60 d : OK	60 d : OK
檸檬酸銨鐵 Fe=4.9% pH 4.5-5	60 d : 非常微量的黑色屑末	22 d : 非常微量的黑色屑末 = 29 d 60 d : 非常微量的黑色屑末	60 d : OK	60 d : OK
Fe CTR/13 (見註腳)	60 d : OK	8 d : 在底部有沈積物	60 d : OK	60 d : OK
甘醇酸錫 Sn=7.6% pH 4.5-5	60 d : OK	60 d : 在底部有非常微量的黑色屑末	60 d : OK	60 d : sol.在試管所有的壁上與底部形成凝膠，但還是液體且透明
檸檬酸銨錳 Mn=4.5% pH 7.8-8.8	60 d : OK	8 d : 在底部及壁上有白色沈澱	60 d : OK	60 d : OK

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

泉

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (16)

水溶液中陽離子%與 pH	Au-TL/3(1)	Au-Bk.Giulini(2)	Au-CST(3)	Au-CST/9(4)
偏鈳酸鈉 V=6.8% pH 9.5-10	60 d : OK	8 d : 非常微量的白色沈積物 (=15 d =22 d) 29 d : 明亮、微量的沈積物	15 d : 一些非常少量的黑色微粒 22 d : 一些非常少量黑色微粒 29 d : 一些黑色擴大的XXX (小棒狀)=60 d	60 d : OK
甘醇酸鈳 V=8% pH 5-5.5	60 d : OK	29 d : 非常微量的黑色屑末 60 d : ppt Au 與 V	60 d : OK	60 d : OK
甘醇酸鈳 Ru=6% pH 2-2.5	28 d : 在壁上有 Au 之 ppt 60 d : 試管壁與底部被 Au 塗佈	7 d : 明顯的黑色沈積物 14 d : 在底部及壁上有明顯的黑色沈積物	60 d : OK	7 d : 微量的黑色沈澱 14 d : 非常微量的黑色沈澱 =60 d
甘醇酸鈳 Ru=3% pH 2-2.5	28 d : 在壁上有非常微量的塗層 60 d : 在壁上及底部有 Au	7 d : 在壁上有明顯的黑色沈澱 顯著的 Au 沈積物	60 d : OK	7 d : 非常微量黑色沈澱 14 d : 非常微量的黑色沈澱 =60 d

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

原

五、發明說明 (17)

d = 天

XXX = 結晶

ppt = 沈澱

sol. = 溶液

Fe citr/13 = 10 克水合檸檬酸鐵(Aldrich) (Fe 18 $\div$ 19%)
溶於 20 克水中，再加入 10 克 30% NH₄OH，發現 pH=7
； Fe = 4.5 $\div$ 4.75 重量%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

泉

五、發明說明 (8)

表 4-Au- 乙 醯 半 胱 氨 酸 之 比 較 測 試 : 參 考 產 物 為
NaAuCl₄ (Au-Cl)

水溶液中陽離子%與 pH	Au-CST/2(5)	Au-Cl(6)	Au-CST/10(7)
檸檬酸鉍鈷 Co=8% pH 7.5-8.5	60 d : OK	9 d : 非常微量的沉積物 紫顏色的 sol. 16 d : 如 9 d 23 d : 微量的沉積物 =30 d=60 d	60 d : OK
檸檬酸鉍鈷 Co=4% pH 7.5-8.5	60 d : OK	9 d : OK 紫顏色的 Sol. 16 d : OK(紫色 sol.) 23 d : 非常微量的沉積物 30 d : 微量的沉積物 Au=60 d	60 d : OK
酒石酸鈉銻 乙酸鉍 Sb=12.8% Cr=0.9% pH 4.5-5	60 d : OK	8 d : 在底部有黑色沈澱 15 d : 在底部有黑色沈澱且在壁上非常微量=60 d	60 d : OK
酒石酸鈉銻 乙酸鉍 Sb=6.4% Cr=0.9% pH 4.5-5	60 d : OK	8 d : 在底部有黑色沈澱 15 d : 在底部有黑色沈澱且在壁上非常微量=60 d	60 d : OK
檸檬酸鉍鉻 Cr=6.8% pH 7-8	60 d : OK	8 d : 微量的淺棕色的沉積物(由顏色觀之似乎是 Au) 15 d : 淺棕色的沉積物	60 d : OK
檸檬酸鉍鉻 Cr=3.4% pH 7-8	60 d : OK	8 d : 微量的淺棕色沉積物(由顏色觀之似乎是 Au) 15 d : 微量的淺棕色沉積物 22 d : 淺棕色的沉積物	60 d : OK
檸檬酸鉍鎳 Ni=7.6% pH 7-8	60 d : OK (綠色透明 sol.)	60 d : OK (綠色透明 sol.)	60 d : OK (淺綠色透明 sol.)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (19)

水溶液中陽離子%與 pH	Au-CST/2(5)	Au-Cl(6)	Au-CST/10(7)
檸檬酸銨鎳 Ni=3.8% pH 7-8	60 d : OK (綠色透明 sol.)	60 d : OK (綠色透明 sol.)	60 d : OK (淺綠色透明 sol.)
檸檬酸銨銅 Cu=8% pH 7.5-8.5	60 d : OK	60 d : OK	60 d : OK
檸檬酸銨鐵 Fe=9.8% pH 4.5-5	60 d : OK	8 d : 在底部及壁上有 ppt Au	60 d : OK
檸檬酸銨鐵 Fe=4.9% pH 4.5-5	60 d : OK	8 d : 在底部及壁上有 ppt Au	60 d : OK
Fe-CTR/13	60 d : OK	8 d : 在底部有 sed.(Au)	60 d : OK
甘醇酸錫 Sn=7.6% pH 4.5-5	60 d : OK	7 d : ppt Au	60 d : OK
檸檬酸銨錳 Mn=4.5%	60 d : OK	8 d : 非常微量的淺棕色沉 積物(=15 d =22 d =29 d) 60 d : 微量的黑色沉積物	60 d : OK
偏釩酸鈉 V=6.8% pH 9.5-10	60 d : OK	60 d : 在壁上有非常薄的黑 色膜	60 d : OK
甘醇酸釩 V=8% pH 5-5.5	60 d : OK	8 d : 在底部有淺棕色的沉 積物 60 d : 很多藍色 XXX ppt	22 d : 非常微量的 黑色沉積物= 60 d
甘醇酸鈦 Ru=6% pH 2-2.5	14 d : 非常微量 的黑色沉積物= 21 d =28 d 60 d : 在壁上有 黑色 ppt 與沉積 物	7d : 在底部有淺棕色的 ppt. 且在壁上有微弱的沉積物	7d : 黑色沈澱
甘醇酸鈦 Ru=3% pH 2-2.5	60 d : OK	7 d : 非常微量的淺綠色 ppt. (=14 d =21 d =28 d) 60 d : 淺綠色的沉積物	7 d : 黑色沈澱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

訂

象

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (70)

d = 天
XXX = 結晶
ppt = 沈澱
sol. = 溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝

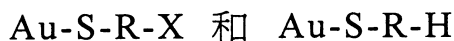
訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

適於陶瓷製品著色之以水溶性金化合物為基質的配方

本發明係關於一種組合物，由其著色陶瓷製品而有從粉紅至紅紫至紫色的色調，該組合物包含單價金硫醇鹽 (gold thiolate) 之水溶液或水與水溶性有機溶劑之混合物，其符合下列通式：



其中 R 代表脂肪族或芳香族或環脂族或雜環族之直鏈或支鏈的二價基團，視需要在鏈中含有取代基，例如胺基、醯胺基、羥基、羧基、烴基或羰基或 CONH-；

英文發明摘要 (發明之名稱：Formulations Based on Water Soluble Gold Compounds Suitable for Colouring Ceramic Manufactured Articles)

Composition whereby ceramic manufactured articles are coloured in shades from pink to purple to violet, said composition consisting of a monovalent gold thiolate water solution or mixture of water with a water soluble organic solvent according to the following formulas

Au-S-R-X and Au-S-R-H

where R stands for a linear or branched bivalent radical of aliphatic or aromatic or cycloaliphatic or heterocyclic type optionally with substituents, such as for example aminic, amidic, hydroxylic, carboxylic, hydrocarbylic or carbonylic groups or CONH-, in the chain;

X stands for a monovalent group selected out of -COOH, SO₂OH, -OH, -CONH₂, -NH₂, O-P(O)(OH)₂, in which H atoms may be replaced by alkyl groups and wherein acid groups may be salified with amines or alkaline or alkaline earth metals and basic groups may optionally be salified with organic acids.

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

X 代表選自 -COOH-、SO₂OH、-OH、-CONH₂、-NH₂、O-P(O)(OH)₂ 之單價基團，其中 H 原子可被烷基取代，且其中酸基可被胺或鹼金屬或鹼土金屬所鹽化，且鹼基可視需要被有機酸所鹽化。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

90.11.-8

六、申請專利範圍

1.一種適用於著色陶瓷製品之表面及其深度最少 1 毫米而使其有從粉紅至紅紫至紫色等色調的組合物，該組合物包含一種單價金硫醇鹽之水溶液或含水與水溶性有機溶劑之混合物的溶液，該金硫醇鹽係包括於下列通式：



其中 R 代表脂肪族或芳香族或環脂族或雜環族之直鏈或支鏈的二價基團，視需要在鏈中含有取代基，例如胺基、醯胺基、羥基、羧基、烴基或羰基或 CONH- ；

X 代表選自 $-\text{COOH-}$ 、 SO_2OH 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{O-P(O)(OH)}_2$ 之單價基團，其中 H 原子可被烷基取代，且其中酸基可被胺或鹼金屬或鹼土金屬所鹽化，且鹼基可視需要被有機酸所鹽化。

2.如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該 Au 硫醇鹽係衍生自下列硫代化合物之一：(N)乙醯半胱氨酸、4-巰基吡啶、2-巰基吡啶、2-巰基乙醯甘氨酸、巰基丙醯甘氨酸、3-巰基丙醯甘氨酸、(d,l)巰基琥珀酸、半胱氨酸、2-巰基丙酸。

3.如申請專利範圍第 1 項之組合物，其除了 Au 硫醇鹽之外，還包含其他有陶瓷物質著色性質之金屬化合物，其係選自下列元素之有機或無機衍生物： Co 、 Cr 、 Ni 、 Ru 、 Mn 、 Sb 、 W 、 Cu 、 Fe 、 Zr 、 V 、 Zn 、 Pd 、 Sn 。

4.如申請專利範圍第 1 項之組合物，其除了選自硫羥乳酸金及/或乙醯半胱氨酸金之金硫醇鹽之外，還包含其他有陶瓷物質著色性質之金屬化合物，其係選自下列化合物

修正
年 月 日
補充
90.11.8

六、申請專利範圍

：檸檬酸鋁鈷、乙酸鉻、檸檬酸鋁鉻、檸檬酸鋁鎳、甘醇酸鈣、檸檬酸鋁鈣、檸檬酸鋁錳、酒石酸鈉銻、酒石酸鉀銻、檸檬酸鈉鎢、檸檬酸鋁銅、檸檬酸鋁鐵、偏鈣酸鈉、甘醇酸鈣、檸檬酸鋁鈣、檸檬酸鋁鋅、甘醇酸鈣、檸檬酸鋁鈣、甘醇酸錫。

5.一種由模製傳統陶瓷混合物所得之陶瓷製品的著色方法，該方法利用如申請專利範圍第 1 項之組合物，且包括下列步驟：

a)在 100°C 乾燥欲著色之物件至水殘餘量最大為 0.5 重量%；

a.1)若需要，用水預處理已乾燥的物件，其用量至高為最大量 300 克/米²製品；

b)用著色組合物的水溶液來處理經預處理之物件，其用量為 30 至 600 克/米²最終著色表面；

b.1)若需要，用水對已處理物件進行後處理，其用量至高為最大量 300 克吸收之水/米²陶瓷製品；

c)在室溫中均等化經後處理之物件 8 小時，以使溶液吸收均勻；

d)在 1000 至 1300°C 之溫度下根據平常的陶瓷循環做爐燒。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中著色組合物之溶液(已用適當增稠劑增稠)在步驟(b)中係藉由絲絹網印技術而應用於陶瓷製品。

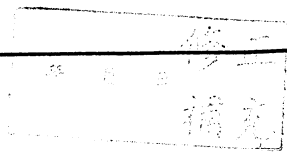
7.一種藉由如申請專利範圍第 5 或 6 項之著色方法所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

總



六、申請專利範圍

得到的玻璃化陶器。

8.一種藉由如申請專利範圍第 5 或 6 項之方法著色的玻璃化陶器，且接下來藉由平滑化表面層而除去 1.5 毫米的深度，而後做最終的拋光。

9.如專利申請範圍第 5 項之方法，其中進行用金硫醇鹽溶液之處理，以便在每米²欲著色表面上應用 0.1 至 20 克 Au (以元素表示)。

10.如申請專利範圍第 1 項之著色組合物，其中在燒製循環期間所使用之金硫醇鹽釋放出極低量的腐蝕性蒸氣，亦即不高於 2 克 SO₂/克沈積之 Au。

11.如申請專利範圍第 1 項之著色組合物，其中在燒製循環期間所使用之金硫醇鹽釋放出低量的腐蝕性蒸氣，不高於 1 克 SO₂/克沈積之 Au。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線